

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Клевцовой Екатерины Владимировны «Структура и свойства порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, полученных химическим осаждением с ультразвуковым воздействием, и керамик на их основе», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение).

Актуальность темы исследования

Тема диссертационной работы связана с решением нескольких актуальных в настоящее время проблем получения и дальнейшего хранения высокодисперсных порошков диоксида циркония и возможности изготовления из них керамических материалов. В качестве способа получения высокодисперсных порошков диоксида циркония в работе использован метод обратного химического осаждения, по средствам которого возможно получение оксидных порошков в промышленных масштабах. Недостатком этого метода является широкое распределение частиц по размерам и их способность агломерироваться в процессе дальнейших обработок. Наиболее эффективным способом деагломерации частиц порошков, получаемых методом обратного осаждения, является ультразвуковая обработка. Согласно литературным данным использование ультразвуковой обработки на стадиях получения сформировавшегося гелеобразного осадка, сухого осадка $(Zr,Y)OH$, отожженных порошков, не позволяет достичь полного предотвращения агломерации частиц и добиться высокой гомогенности по гранулометрическому составу, поскольку образование агломератов происходит еще на стадии осаждения частиц. Данные о влиянии ультразвуковой обработки на стадии осаждения частиц, а именно на стадии введения раствора солей в раствор-осадитель отсутствуют. Помимо этого отсутствуют данные о влиянии длительного хранения порошков на структуру и свойства керамик на их основе. В связи с этим, тематика диссертационной работы Клевцовой Екатерины Владимировны, целью которой является изучение структуры, свойств и фазового состава порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, полученных методом обратного осаждения с использованием ультразвуковой обработки на стадии введения раствора солей металлов в раствор-осадитель, и свойств спеченной керамики на их основе, несомненно, является актуальной, а результаты, полученные в ходе ее выполнения, будут востребованы как в России, так и за рубежом.

Содержание диссертации и ее завершенность

Диссертационная работа состоит из четырех разделов, введения, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы, включающего 195 наименований, и одного приложения.

Во введении дано обоснование актуальности темы работы, представлены цель, задачи, сформулированы научная новизна и практическая ценность полученных результатов, положений, выносимых на защиту.

В первом разделе представлены имеющиеся в литературе данные по составу и физико-химических свойств и анализа методов, посвященных получению порошков оксидов металлов и особенностей влияния ультразвукового воздействия на морфологию и структуру оксидных порошков, в частности $ZrO_2-Y_2O_3$. Рассмотрены способы получения керамических материалов на основе ультрадисперсных порошков и деформационное поведение таких изделий. Результаты критического анализа литературных данных



приведены в виде различных схем синтеза и представлены в обобщающих таблицах. Проанализированы особенности фазовых превращений в материалах на основе ZrO_2 .

Во втором разделе рассмотрены особенности синтеза порошков $ZrO_2-Y_2O_3$ методом обратного химического осаждения с применением ультразвуковой обработки и без неё. Приведены условия компактирования и спекания образцов керамики на основе диоксида циркония. Описаны методики экспериментальных исследований морфологии, структуры и фазового состава порошков $ZrO_2-Y_2O_3$ и керамики на их основе.

Третий раздел посвящен получению и анализу результатов исследований морфологии частиц, свойств и структурно-фазового состояния порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированных разработанным методом, в зависимости от температуры отжига, изучены фазовые переходы и процесс роста зерен при отжигах.

Кроме того необходимо отметить, что в этой главе получены важные данные по влиянию ультразвуковой обработки на образование более прочных агломератов. Установлены критические температуры, отжиг выше которых приводит к изменению внутренней структуры частиц, обусловленное ростом размеров кристаллитов.

В четвёртой раделе представлены оригинальные данные, полученные на основе структурных исследований и изучения механических свойствах керамических материалов, синтезированных на основе порошков $ZrO_2-Y_2O_3$. Полученные данные по изучению сложного процесса синтеза керамик на основе $ZrO_2-Y_2O_3$, анализировались при помощи комплексных структурных исследований и это позволило разработать технологические рекомендации для создания керамические материалы под конкретные условия эксплуатации. Несомненно, важное практическое значение имеют результаты данного раздела. Показано, что прочностные свойства керамик, полученных из состаренных порошков ZrO_2-3 мол.% Y_2O_3 выше, чем для керамик из исходного порошка. Установлено, что фазовый состав такой керамики представлен тремя фазами: моноклинной, тетрагональной и кубической. Формирование С-фазы обусловлено изменением структурно-фазового состояния исходного порошка после старения, а моноклинной - реализацией механизма трансформационного упрочнения.

В приложении описаны перспективные области применения керамических материалов на основе $ZrO_2-Y_2O_3$.

Новизна и практическая значимость работы

Ряд результатов, полученных в работе Клевцовой Е.В., обладают несомненной научной новизной и практической значимостью. А именно: выявлено, что увеличение температуры отжига порошков ZrO_2-3 мол.% Y_2O_3 приводит к уменьшению среднего размера их частиц, изначально представляющих собой пористые агломераты с большой удельной поверхностью, до монолитных полидоменных частиц, размеры которых соизмеримы с размерами кристаллитов. Рост зерна ZrO_2 при отжиге таких порошков определяется преимущественно поверхностной диффузией. Определено, что фазовый состав синтезированных порошков представлен тетрагональной модификацией ZrO_2 , причем степень тетрагональности зависит от размера кристаллитов. При низких температурах отжига и размерах кристаллитов менее 10-12 нм происходит увеличение степени тетрагональности кристаллической решетки ZrO_2 , связанное с неоднородным распределением иттрия в процессе синтеза, выравнивающееся при последующих отжигах порошков. Выявлено, что керамика на основе порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, синтезированных методом обратного химического осаждения с применением ультразвуковой обработки,

является более устойчивой к термическим и механическим нагрузкам, чем керамики на основе порошков, синтезированных аналогичным методом, но без ультразвуковой обработки. Получены экспериментальные данные о фазовом составе, размерах частиц синтезированных порошков $ZrO_2-Y_2O_3$ после длительного хранения (2×10^8 с) при комнатной температуре, а также данные о структуре, фазовом составе и механических свойствах керамики из состаренных порошков. Установлено, что в процессе длительного хранения гидроксида циркония отсутствует деградация структуры и свойств порошков, закладываемых при осаждении с использованием ультразвуковой обработки на стадии введения раствора солей металлов в раствор-осадитель. Керамика на основе состаренных порошков обладает высокими механическими свойствами.

Полученные в рамках диссертационной работы результаты позволяют сформулировать технологические условия получения нанокристаллических порошков $ZrO_2-Y_2O_3$ с требуемыми свойствами и характеристиками, а также рекомендовать режимы компактирования керамики на и основе.

Полученные результаты могут быть использованы на предприятиях, выпускающих керамические изделия технического назначения, в НИОКР, направленных на разработку технологии получения керамических материалов, а также использованы в образовательном процессе высших образовательных учреждений в качестве научно-методических дополнений к лекциям и практическим занятиям по курсам «Материаловедение и технологии получения современных материалов», «Физическое материаловедение».

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов

Достоверность положений и выводов работы обеспечивается комплексным подходом к решению поставленных задач и использованием апробированных методов и методик исследования, применением статистических методов обработки данных, непротиворечивостью полученных данных и результатов, приведенных в литературе.

Результаты, полученные в диссертационной работе, хорошо освещены в научной периодике, прошли апробацию на представительских международных конференциях, симпозиумах, школах и семинарах. Основное содержание работы представлено в 9 работах, из них 2 статьи в журналах из перечня ВАК, 2 статьи в изданиях Web of Science, 5 публикаций в материалах научных конференций различного уровня, а также 1 патент РФ на изобретение.

Замечания по диссертации:

1. В работе представлен огромный экспериментальный материал по распределениям частиц по размерам в зависимости от способов синтеза и температур отжига (рис. 3.3 – 3.9 и рис. 4.1 – 4.4), однако в работе приведено только описание представленных данных. Желательно проведение обобщения полученных данных с целью определения более общих физических закономерностей.

2. В таблицах 3.2, 3.3, 3.4 и 4.2 представлены данные структурных исследований, но не указана погрешность измеренных величин. Также на рис. 3.11 б, 3.13, 3.14, 3.15, 3.16, 3.20, 4.5 не указана погрешность измеренных величин.

3. В работе не приведена нумерация формул, что затрудняет восприятие материала.

5. В работе в первой обзорной главе для анализа данных не приведены известные в литературе изотермические сечения тройной диаграммы состояний Y–Zr–O а приведенного на рис. 1.6 политермического сечения диаграммы состояния явно $ZrO_2-Y_2O_3$

не достаточно для анализа представленных литературных данных. Также в этой главе в концовке не хватает обобщающих выводов.

6. На рис. 3.2, 4.6, 4.7, 4.11 и 4.12 представлены рентгенограммы, на которых приведена только попытка их индентификации, поскольку буквы «т» «м» не определены по тексту диссертации структурных линий. Также на этих рисунках не пронумерованы рентгенограммы, хотя в подписях к этим рисункам цифры 1,2 и т.д. представлены.

Заключение

Сделанные замечания не подвергают сомнению достоверность полученных в диссертационной работе экспериментальных и теоретических результатов при изучении особенностей структуры, свойств и фазового состава порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, полученных методом обратного осаждения с использованием УЗО на стадии введения раствора солей металлов в раствор-осадитель. Несомненным достоинством работы является комплексное исследование структуры, теплофизических и механических характеристик порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, что позволяет рекомендовать результаты полученных исследований для эффективного применения при создании керамических материалов с высокими механическими свойствами.

Представленный автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации. Работа прошла серьёзную апробацию в докладах на конференциях, статьи опубликованы в высокорейтинговых журналах.

По разработанным научным положениям, целям, задачам, содержанию, методам исследования и научной новизне диссертационная работа Клевцовой Екатерины Владимировны «Структура и свойства порошков $ZrO_2-Y_2O_3$, полученных химическим осаждением с ультразвуковым воздействием, и керамик на их основе» соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней (п. П.9), а ее автор Клевцова Екатерина Владимировна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.09 – Материаловедение (машиностроение).

Официальный оппонент:

доктор физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика конденсированного состояния, профессор, профессор кафедры «Прикладной механики и материаловедения» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения «Томский государственный архитектурно-строительный университет»

Клопотов
Анатолевич

Анатолий

Даю согласие на обработку своих персональных данных.

Юридический адрес: ФГБОУ ВО «Томский государственный архитектурно-строительный университет», 634003, Россия, г. Томск, пл. Соляная, д. 2

Телефон: +7-905-99-10-837. **Эл.адрес:** klopotovaa@tsuab.ru

Подпись Клопотова А.А. заверяю
Ученый секретарь ТГАСУ



Какушкин Ю.А.